

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

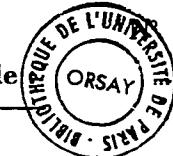
# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 23.423

1.458.223

Classification internationale

A 61 I



**Utilisation des substances fluorescentes et phosphorescentes pour la protection de l'épiderme contre les rayons dangereux des sources de lumière solaire ou artificielle.**

M. CHARLES RISLER résidant en France (Seine).

Demandé le 5 juillet 1965, à 10<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 3 octobre 1966.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 46 du 10 novembre 1966.)

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

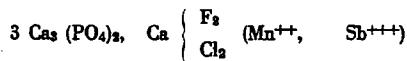
16834 U.S.PTO  
10/764436  
012704

La présente invention a pour objet général, l'utilisation des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence, en vue de protéger l'épiderme contre les rayons ultra-violets et violet, dits actiniques, de la lumière solaire ou de certaines sources lumineuses artificielles.

Parmi les phosphores utilisés pour provoquer l'apparition des phénomènes électroniques de luminescence (phosphorescence et fluorescence) sous l'action de la lumière solaire, de lampes à vapeur de mercure ou autres sources de lumière artificielles, se situent entre autres :

1<sup>o</sup> Les halophosphates qui, si l'on fait varier leur composition, permettent de réaliser toute une gamme de fluorescences diverses, par absorption des rayons de courte longueur d'ondes de la source lumineuse avec transformation en longueur d'ondes plus grandes de fluorescence.

La formule des halophosphates se présente de la manière suivante :



Si on leur ajoute certains activateurs, on obtient des couleurs luminescentes différentes. L'antimoine, par exemple, permet d'obtenir deux bandes spectrales d'émission à savoir 4870 Å et 3960 Å. La raie 4870 Å étant située dans le commencement de la partie bleue du spectre et la raie 3960 Å au commencement du violet. L'intensité de ces raies varie avec le rapport Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Le manganèse, qui est utilisé comme activateur dans un grand nombre de substances luminescentes permet d'obtenir deux bandes, l'une à 5950 Å, dans le jaune et l'autre à 6350 Å dans le rouge-orangé.

À certaine concentration (2 %), à titre non limitatif, en antimoine et en manganèse, la fluorescence obtenue sous l'action des rayons lumineux de la

vapeur de Hg est dite « lumière du jour ». Mais si l'on force la dose de manganèse, on obtient des tons plus chauds qui vont jusqu'à l'orangé, mais ne permettent pas cependant d'obtenir des phosphores à fluorescence vraiment rouge.

2<sup>o</sup> Parmi les autres phosphores utilisés plus particulièrement pour l'obtention des phénomènes de phosphorescence, il convient de mentionner les ZnS à activateurs.

Si l'on prend Cu comme activateur, on obtient avec le ZnS deux bandes d'émission principales, l'une verte à 5230 Å, l'autre bleue vers 4450 Å. Si l'on incorpore au ZnS des pourcentages croissant de CdS on obtient une fluorescence ou une phosphorescence qui se déplace de l'orange au rouge proportionnellement au taux de concentration de CdS qui peut aller jusqu'à 35 %.

Il convient de signaler d'autre part, que l'argent et l'or utilisés comme activateurs pour le ZnS ou le ZnSCdS déplacent la bande d'émission fluorescente et phosphorescente vers le vert et le jaune et ceci plus intensément que par l'intermédiaire de l'activateur cuivre.

En ce qui concerne le manganèse, ainsi que pour les halophosphates, cette substance se comporte comme activateur dans les sulfures de zinc; sa présence provoque une intense fluorescence et phosphorescence jaune-orangé très caractéristique. Par contre, l'ortho-silicate de zinc (SiO<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>) donne avec le manganèse comme activateur une émission de fluorescence verte.

D'un point de vue général, les propriétés des produits fluorescents ou phosphorescents dont il vient d'être parlé, ont été utilisés dans la pratique industrielle, en particulier pour la signalisation dans l'obscurité, mais ce n'est pas là leur seule application.

En effet, en raison de la propriété qu'ils possèdent

66 2191 0 73 760 3 ◆

Prix du fascicul : 2 francs

d'absorber les rayons lumineux de courte longueur d'ondes nocifs pour l'épiderme et de les transformer en rayons lumineux non nocifs de longueur d'ondes plus grande selon la loi de Stokes, la présente invention a aussi pour objet l'utilisation des ZnS à activateurs Cu, Ag, Au, Mn ou autres par incorporation à des produits esthétiques, tels que savons, crèmes, fards, rouge à lèvres et fonds de teint. Les produits esthétiques ainsi réalisés quand on les applique sur l'épiderme deviennent ainsi protecteurs contre les rayons de courte longueur d'ondes U.V. ou violets nocifs qu'ils absorbent et transforment en rayons de grande longueur d'ondes non nocifs.

Telle est la raison pour laquelle la présente invention a pour objet, non plus l'utilisation simple des produits fluorescents ou phosphorescents en général, mais l'utilisation de ces mêmes produits auxquels on incorpore les nouveaux activateurs ou phosphores dont les propriétés d'absorption de la fraction actinique des rayons de courte longueur d'ondes déterminent la parfaite protection de l'épiderme contre les rayons ultra-violets ou violets de la lumière du soleil ou de certaines sources lumineuses artificielles.

Il découle donc de ces considérations que la présente invention a pour nouvel objet l'incorporation des halophosphates ou des sulfures de zinc activés, à des produits spéciaux à usage esthétique ou scénique, tels que crèmes, onguents, fards, vernis, savons, savons adoucissant au citron, etc.

Cette incorporation permet en outre de conférer à ces produits des lumières de couleurs diverses. Si par exemple, on veut obtenir une crème, un fard, un vernis, un onguent, etc. donnant une fluorescence bleu, violette, on utilise certains halophosphates auxquels on incorpore de l'antimoine comme activateur.

Pour obtenir une fluorescence suivie d'une phosphorescence jaune et rouge-orangé, on incorpore de la même manière aux halophosphates ou au sulfure de zinc l'activateur manganèse. Dans ce cas particulier, l'augmentation de la concentration du manganèse permet d'obtenir à volonté une fluorescence et une phosphorescence orangée, tandis qu'à une moindre concentration on ne dépassera pas la fluorescence ou la phosphorescence jaune.

On utilise dans le même but les propriétés de luminophore constituées par  $(Ca, Mg)_2 (PO)_2$  avec comme activateur Sn. On obtient ainsi une émission lumineuse constituée par trois bandes dont la proportion dépend de la concentration en Mg et de la teneur en Sn.

Dans le cas, où en dehors des halophosphates on utilise les ZnS comme substance phosphorescente cristalline, la présente invention a pour objet l'incorporation au ZnS de l'activateur Cu qui, sous

les rayons de courte longueur d'ondes de la source excitatrice, soleil, lampe à vapeur de mercure, détermine une émission de fluorescence allant du bleu au vert jaune.

La présente invention a encore pour objet l'incorporation au ZnS ou au ZnSCdS d'activateurs ou phosphores or et argent, en vue d'obtenir une émission de fluorescence allant du vert au jaune.

De même, la présente invention a pour objet l'incorporation au ZnS ou au ZnSCdS d'un activateur tel que le manganèse, en vue d'obtenir une émission de fluorescence jaune-orangé très caractéristique, tandis que pour l'ortho-silicate de zinc, le manganèse en activateur donne au contraire une émission de fluorescence verte.

La présente invention a encore pour objet l'incorporation du mélange des deux produits halophosphate et sulfure de zinc activés de la manière qui vient d'être indiquée, à l'intérieur des crèmes à usage esthétique ou scénique, d'onguents, de fards, de vernis, de savons, etc.

La présente invention a également pour objet l'utilisation desdites substances fluorescences ou phosphorescences à l'intérieur des produits qui viennent d'être indiqués (crèmes, onguents, fards, vernis, savons, etc.) à la condition que ces produits en solution ou en pâte ne se comportent pas comme extincteurs des phénomènes de fluorescence recherchés. On entend comme produits extincteurs, ceux qui sont non fluorescents à la lumière du jour ou à la lumière artificielle, ou qui possèdent un excès de pouvoir courant, le titane par exemple, qui a pour inconvénient d'éteindre toute émission de fluorescence ou de phosphorescence.

La présente invention a aussi pour objet l'introduction pour les applications protectrices de l'épiderme qui viennent d'être indiquées, d'excipients dont la densité doit être approximativement égale à celle des produits phosphorescents ou fluorescents activés. Cette nécessité de mélanger des produits de densité égale est indispensable, si l'on veut éviter que l'un ou l'autre des éléments luminescents tombe ou décante, afin de ne pas compromettre l'homogénéité du produit qui doit être parfaite. A titre d'exemple dans le domaine de l'esthétique ou de la cosmétique, la présente invention a pour objet, à titre exclusif, pour les crèmes de jour et de nuit la formule qualitative suivante :

Cire d'abeille;

Lanoline anhydre;

Huile animale (huile de poisson ou pérhydrosqualène, de formule  $C^{30}H^{60}$ , isolée de l'insaponifiable de l'huile de foie de requin, huile de vison);

Huile de vaseline extra-fluide;

Eau;

Borax;

Antioxydant;

Antiseptique;

Plasma sanguin;

Substances fluorescentes ou phosphorescentes.

De même, dans la composition des crèmes, fards, onguents, savons, etc.) la présente invention a pour objet l'utilisation exclusive de produits légers, évitant ainsi au mélange auquel on incorpore les éléments fluorescents ou phosphorescents ZnS Cu ou autres, d'être compact, ce qui aurait pour effet d'affaiblir l'intensité de la fluorescence ou de la phosphorescence et même de la détruire dans les cas d'utilisation d'éléments lourds. On entend par produits légers faisant l'objet de l'utilisation exclusive, les huiles animales, de poisson — pérhydroquinolène —, de vison, l'huile de vaseline extra-fluide, la lanoline anhydre, etc.

La présente invention a également pour objet le remplacement de l'un ou l'autre de ces produits légers par toutes autres substances utilisables dans le domaine de la cosmétique ou le cas échéant de la dermatologie.

Dans un ordre d'idées analogues, la présente invention a pour objet une crème ou un fard fond de teint utilisé, non plus comme crème esthétique de protection solaire, mais comme fond de teint scénique, en raison de la propriété des substances phosphorescentes et fluorescentes d'absorber la partie excitatrice actinique ou ultra-violette de la lumière artificielle et d'éviter par là même le danger que représentent pour l'artiste les sunlights, lampes à arc ou projecteurs à haute intensité lumineuse. Dans ce cas, la poudre fluorescente et phosphorescente mélangée au fond de teint usuel ou «pan-cake» est incorporée à celui-ci à une concentration de 7,5 % à titre non limitatif.

La présente invention a encore pour objet le mélange au fond de teint ou «pan-cake», d'un poudrage phosphorescent et fluorescent à la concentration optima de 7,5 % à titre non limitatif, ce qui a pour propriété d'augmenter la sensibilité de la plaque ou du film photographique panchromatique ou autre, et d'améliorer ainsi la finesse de l'image.

Dans le domaine de la cosmétique et de l'esthétique, la présente invention a encore pour objet l'incorporation de la substance fluorescente ou phosphorescente activée ou non à une solution de vernis ou de laques constituant les bases usuelles des vernis à ongles, la présente invention ayant pour objet, par l'intermédiaire du poudrage fluorescent ou phosphorescent de fixer les laques et produits volatils (acétate d'amyle, de butyle, d'éthyle, etc. ou autres) qui constituent le vernis à ongles. Il convient de noter ici par exemple, qu'un vernis à ongles non additionné de produits phosphorescent ou fluorescent doit être remplacé toutes les quarante huit heures, tandis que le vernis fixé selon le procédé ci-dessus indiqué offre l'avantage de demeurer intact pendant près d'une semaine.

La présente invention a enfin pour objet l'application de ces substances fluorescentes ou phosphorescentes activées ou non, à tous fards, shampoings et savons, à toutes les peintures et matériaux divers auxquels les substances fluorescentes ou phosphorescentes confèrent des propriétés lumineuses et protectrices particulières et originales.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet l'utilisation de substances fluorescentes et phosphorescentes à activateur, pour la préparation de produits protecteurs contre les rayons dangereux du soleil et de certaines sources lumineuses artificielles :

En particulier :

1<sup>o</sup> L'utilisation des halophosphates à activateurs antimoine et manganèse, à des concentrations plus ou moins élevées, en vue de conférer aux produits auxquels on les mélange une émission de fluorescence bleue et violette ou jaune et rouge-orange, par absorption des rayons actiniques de longueur d'ondes plus courte;

2<sup>o</sup> L'utilisation des ZnS cristallins à activateurs Cu, Mn, Ag, Au, CdS en vue de conférer aux produits auxquels on les mélange une émission de fluorescence suivie d'une phosphorescence allant du violet au bleu, du bleu au vert, du vert au jaune, orangé-rouge, par transformation des radiations de courte longueur d'ondes en radiations de grande longueur d'ondes;

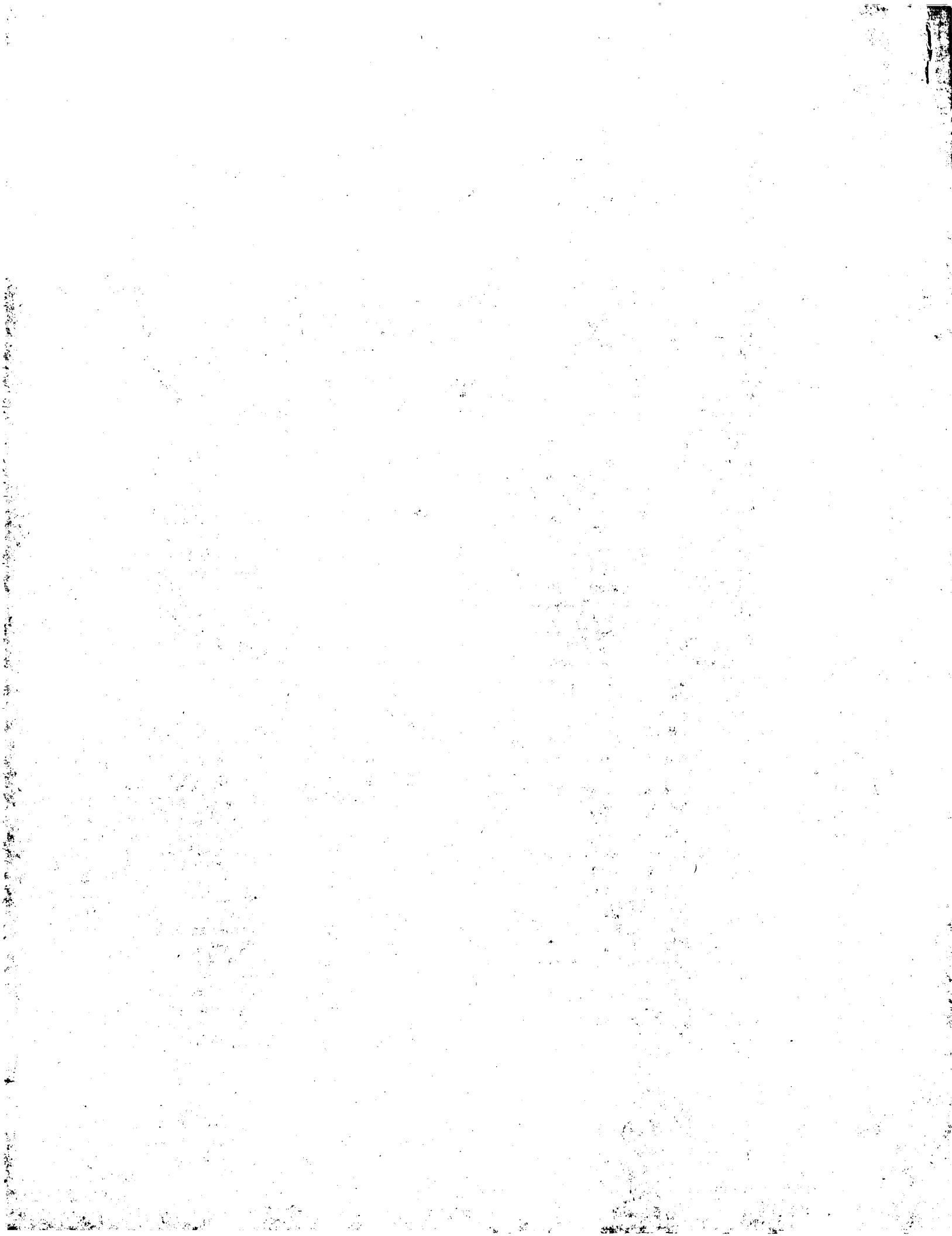
3<sup>o</sup> L'utilisation de ce phénomène général comme transformateur de rayons actiniques nocifs pour l'épiderme en rayons de grande longueur d'ondes non nocifs;

4<sup>o</sup> L'incorporation de ces substances phosphorescentes et fluorescentes à des crèmes, onguents, fards, savons, vernis à ongles, en vue de conférer à ces produits des propriétés protectrices contre la fraction actinique dangereuse de la lumière solaire ou de certaines sources lumineuses artificielles;

5<sup>o</sup> L'utilisation de certaines autres substances fluorescentes et phosphorescentes tels que l'orthosilicate de zinc par exemple, en vue d'obtenir les mêmes effets;

6<sup>o</sup> L'incorporation des substances fluorescentes et phosphorescentes à activateur à des produits tels que crèmes, fards, savons, vernis à ongles ou autres, à la condition que lesdits produits ne soient pas extincteurs des phénomènes de phosphorescence et de fluorescence;

7<sup>o</sup> L'introduction dans ces produits, crèmes, onguents, fards, vernis, savons etc. d'excipients dont la densité est approximativement celle des substances phosphorescentes ou fluorescentes activées afin d'éviter que ces dernières tombent ou décentent;



8° L'utilisation exclusive dans les compositions des crèmes, fards onguents, savons, etc. de produits légers tels que huiles animales (huile de poisson — pérhydrosqualène —, huile de vison), huile de vaseline extra-fluide, lanoline anhydre, afin d'éviter aux compositions auxquelles on incorpore les éléments fluorescents ou phosphorescents, d'être trop compactes;

9° Le remplacement de l'un ou de l'autre des produits ci-dessus indiqués par des substances utilisées dans le domaine de la cosmétique ou de la dermatologie;

10° L'incorporation aux crèmes, fards, aux fonds de teint usuels utilisés comme maquillage scénique, de substances phosphorescentes et fluorescentes en vue d'absorber la partie excitatrice ou actinique ultra-violette des sources de lumière artificielle, en vue d'éviter par ce procédé les dangers de brûlures provoquées par les lampes à vapeur de mercure, les lampes à arc, les sunlights ou autres projecteurs à haute intensité lumineuse. Dans ces

crèmes, fards, fonds de teint du type «pan-cake» usuels, le ZnS Cu ou le ZnSCdS est incorporé à la dose de 7,5 % à titre non limitatif;

11° L'incorporation à une concentration optimale d'un poudrage phosphorescent ou fluorescent en vue d'augmenter la sensibilité de la plaque ou du film panchromatique;

12° L'incorporation de la substance fluorescente ou phosphorescente activée ou non à des solutions de vernis ou de laques constituant la base des vernis à ongles, le poudrage fluorescent ou phosphorescent servant de produit fixateur aux vernis volatils et aux laques;

13° L'application d'éléments phosphorescents ou fluorescents activés ou non, à tous fards, savons, shampoings, à toutes les peintures et matériaux divers auxquels les produits phosphorescents ou fluorescents confèrent des propriétés lumineuses et protectrices particulières et originales.

CHARLES RISLER